

Erlangen 1960

ÜBER EINE SYNTHESE DES 9-METHYL-,
DES 1,10- UND DES 2,9-DIMETHYL-, SOWIE
DES 1,6,10-TRIMETHYL-ANTHRACENS

von

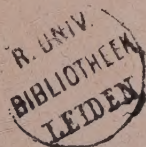
WERNER WITT

aus Nürnberg

Über eine Synthese des 9-Methyl-,
des 1,10- und des 2,9-Dimethyl-,
sowie des 1,6,10-Trimethyl-anthracens

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen

zur Erlangung des Doktorgrades
vorgelegt von
Werner Witt aus Nürnberg



Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1960

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Specht
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Buchta
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen ausgeführt in der Zeit vom 1. Juni 1957 bis 29. Februar 1960, mit mehrmaliger Unterbrechung wegen meiner Tätigkeit im Geschäft meines Vaters.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Buchta, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die jederzeit erwiesene grosszügige Unterstützung recht herzlich.

Weiterhin möchte ich danken:

Der Fa. Samuel P. Sadtler & Son, Philadelphia, für die Aufnahme der IR-Spektren
und Herrn Dipl.Chem. F. Brunner für die Hilfe bei deren Auswertung.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

I n h a l t s ü b e r s i c h t

<u>Theoretischer Teil</u>	Seite
Cancerogene Kohlenwasserstoffe	1
Bekannte Synthesen von methylierten Anthracenen	4
Über den Versuch einer Synthese des 1,5-Dimethyl-anthracens ausgehend vom Hydrochinon-dimethyläther	6
Synthese des 9-Methyl-, des 1,10- und des 2,9-Dimethyl-, sowie des 1,6,10-Trimethyl-anthracens ausgehend vom α -Tetralon bzw. seinem 7-Methyl-Derivat	13
IR-Spektrum des Anthracens	22
IR-Spektrum des 1,10-Dimethyl-anthracens und Auswertung	23 u. 26
IR-Spektrum des 2,9-Dimethyl-anthracens und Auswertung	24 u. 27
IR-Spektrum des 1,6,10-Trimethyl-anthracens und Ausw.	25 u. 28
 <u>Experimenteller Teil</u>	
2,5-Dimethoxy-phenylen-diessigsäure-(1,4)-diäthylester	29
2,5-Di-(β -hydroxyäthyl)-hydrochinon-dimethyläther (I)	29
2,5-Di-(β -bromäthyl)-hydrochinon-dimethyläther (II)	30
Di-p-toluolsulfosäureester des 2,5-Di-(β -hydroxyäthyl)-hydrochinon-dimethyläthers (III)	31
2,5-Dimethoxy-phenylen-di-(α -carboxy-buttersäure)-(1,4) (IVb)	32
2,5-Dimethoxy-phenylen-di- (α-buttersäure) -(1,4) (Va)	33
2,5-Dimethoxy-phenylen-di- (α-buttersäure) -(1,4)-dimethylester (Vb)	33

2,5-Di-[4-methyl-penten-(3)-yl-(1)]-hydrochinon-dimethyl-äther-(1,4) (VIIa) bzw. 2,5-Di-[4-methyl-penten-(4)-yl-(1)]-hydrochinon-dimethyläther-(1,4) (VIIb)	34
2,5-Di-[4-methyl-penten-(3)-yl-(1)]-benzochinon-(1,4) (VIIIa) bzw. 2,5-Di-[4-methyl-penten-(4)-yl-(1)]-benzochinon-(1,4) (VIIIb)	35
1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2)-äthylester (IXa)	36
1-Methyl-1-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2)-lacton (Xa)	37
1,7-Dimethyl-1-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2)-lacton (Xb)	38
1-Oxo-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2) (IXc)	38
1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2) (XIa)	39
1,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2) (XIb)	39
ß-[1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthylalkohol (XIIa)	40
ß-[1,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthylalkohol (XIIb)	41
ß-[1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthylbromid (XIIIa)	41
ß-[1,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthylbromid (XIIIb)	42
ß-[1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthyl-malonsäure-diäthylester (XIVa)	42
ß-[1,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthyl-malonsäure-diäthylester (XIVb)	43
γ-[1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-buttersäure (XVa)	44

	Seite
γ-[1,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-buttersäure (XVb)	44
γ-[1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-buttersäure-methylester (XVc)	45
γ-[1,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-buttersäure-methylester (XVd)	45
γ-[1-Methyl-naphthyl-(2)]-buttersäure (XVIa)	46
γ-[1,7-Dimethyl-naphthyl-(2)]-buttersäure (XVIb)	47
1-Oxo-10-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-anthracen (XVIIa)	47
1-Oxo-6,10-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-anthracen (XVIIb)	48
1,10-Dimethyl-anthracen (XVIII)	49
1,6,10-Trimethyl-anthracen (XX)	50
9-Methyl-anthracen (XIX)	50
2,9-Dimethyl-anthracen (XXI)	51

T H E O R E T I S C H E R T E I L

Die Erforschung der Ursachen der Krebserkrankung ist seit vielen Jahren bis zum heutigen Tage eines der vordringlichsten Probleme der Medizin und der Naturwissenschaften.

Ärzte, Physiker und Chemiker aller Nationen versuchen diese furchtbare Krankheit zu besiegen. Die spezielle Aufgabe der Chemiker dabei ist sehr vielseitig. Sie müssen den Medizinern für ihre Tierversuche cancerogen wirksame Verbindungen zur Verfügung stellen und auch rein theoretisch Parallelen zwischen der chemischen Struktur und der cancerogenen Aktivität finden. Darüberhinaus obliegt es ihnen, eventuell vorhandene strukturelle oder chemische Ähnlichkeiten von Stoffen, die in Form von Nahrungs-, Genuss- und Heilmitteln dem Menschen zugeführt werden einerseits und cancerogenen Verbindungen andererseits aufzuzeigen. Damit sind sie richtungsweisend für die Bemühungen, krebserzeugende Substanzen zu finden und vom Genuss des Menschen auszuschliessen.

Vor 30 Jahren stellte J.W.COOK¹⁾ das 1,2-Benzanthracen (a) als den Grundkörper der carcinogenen Aromaten heraus. Dieses selbst ist zwar nur mit einer geringen Carcinogenität ausgestattet, doch steigt dieselbe an, wenn es in den Stellungen 5,6,9 oder 10 mit Methylgruppen substituiert ist²⁾³⁾. Ebenso verstärken an den C-Atomen 5 und 6 oder 5 und 10 angegliederte 5- oder 6-Ringe die cancerogene Aktivität des Grundkörpers²⁾³⁾. Das Gerüst des 1,2-Benzanthracens liegt auch dem 3,4-Benzpyren (b) zugrunde, das J.HIEGER⁴⁾ durch Aufarbeitung von 2 000 kg Steinkohlenteer

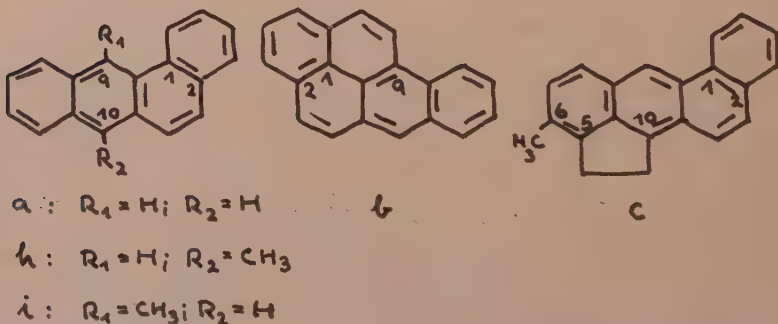
1) J. chem. Soc. [London] 1930, 1087.

2) E.L.KENNAWAY: Biochem. J. 24, 497 (1930).

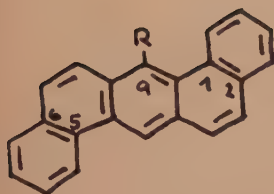
3) J.HIEGER: Biochem. J. 24, 505 (1930).

4) J. chem. Soc. [London] 1933, 395.

anreicherte und im Verein mit J.W.COOK und C.L.HEWETT⁵⁾ isolierte. Es ist eine der am stärksten wirksamen Substanzen überhaupt und in den verschiedenen Teersorten zu 0,1 bis 4,7 ‰ enthalten. Seit den Versuchen von J.W.COOK zu Beginn der dreissiger Jahre bis heute wurden noch eine Vielzahl von schon bekannten und auch neu synthetisierten Kohlenwasserstoffen als cancerogen erkannt. Unter ihnen ragt wegen seines Maximums an Wirksamkeit das Methyl-cholanthren⁶⁾(c) heraus. Daneben sind das 1,2,5,6-Dibenz-anthracen⁷⁾(d) und sein 9-Methyl-Derivat⁸⁾(e), das 9,10-Dimethyl-1,2-benzanthracen⁹⁾(f) und das 5,10-Dimethyl-1,2-benzanthracen¹⁰⁾(g), sowie das 10-Methyl-1,2-benzanthracen⁸⁾(h), das 9-Methyl-1,2-benzanthracen⁸⁾(i) und das 5-Methyl-1,2-benzanthracen⁸⁾(k) noch besonders zu erwähnen.

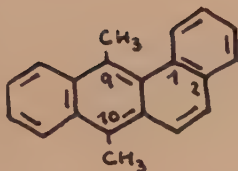


-
- 5) J. chem. Soc. [London] 1933, 396, 398.
 6) M.B.SHIMKIN und G.B.MIDER: Cancer Research I, 751 (1941).
 7) M.J.SHEAR: Amer. J. Cancer 26, 322 (1936).
 8) M.J.SHEAR, J.LEITER und A.PERRAULT:
 J. Natl. Cancer Inst. I, 303 (1940).
 9) J.ENGELBRETH-HOLM und H.LEFEVRE:
 Cancer Research I, 102 (1941).
 10) M.J.SHEAR: Amer. J. Cancer 33, 499 (1938).

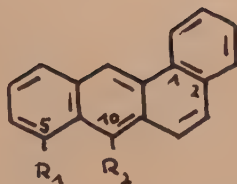


d: $R = H$

e: $R = CH_3$



f



g: $R_1 = CH_3; R_2 = CH_3$

h: $R_1 = CH_3; R_2 = H$

Legt man bei der Suche nach dem Zusammenhang zwischen krebserzeugender Wirksamkeit der höherkondensierten Aromaten und deren chemischer Struktur das Skelett des Anthracens zugrunde, so ist unschwer zu erkennen, dass nicht nur angegliederte 6- bzw. 5-Ringe in den 1,2- sowie 5,6- und auch 5,10- bzw. 1,9-Stellungen, sondern schon Methylsubstitution in mindestens 2 der Stellungen 1,2,5,6,9 und 10 die Aktivität der Kohlenwasserstoffe verstärken, wenn nicht gar hervorrufen. Diese Betrachtungsweise wird durch eine Vielzahl verschieden stark wirksamer Aromaten bestärkt. Hingewiesen sei hier nur auf das von J.T.BRADBURY, W.E. BACHMANN und M.G.LEWISOHN¹¹⁾ als carcinogen beschriebene 1,2,9,10-Tetramethyl-anthracen und das 2,9,10-Trimethyl-anthracen, sowie auf die Tatsache, dass die beiden einzigen bisher als wirksam gefundenen Dimethyl-anthracene das 9,10- und das 1,2-Dimethyl-anthracen¹²⁾ sind.

Aus diesem Blickpunkt gesehen, hat die Darstellung entsprechend methylsubstituierter Anthracene grosses Interesse. Dies mag die Erklärung sein für die Fülle der Veröffentlichungen über Methylanthracene in der Literatur der letzten 30 Jahre. Da wir uns die Aufgabe gestellt haben di-, aber

11) Cancer Research I, 685 (1941).

12) G.M.BADGER, J.W.COOK, C.L.HEWETT, E.L. und N.M.KENNAWAY und R.H.MARTIN: Proc. Roy. Soc. London (B) 131, 175 (1942).

auch mono- und trimethylierte Anthracene zu synthetisieren, werden im folgenden einige, heute meist nur noch im historischen Sinne interessante, aber für die verschiedenen Darstellungsweisen charakteristische Beispiele aus der Literatur aufgeführt.

Ein häufig eingeschlagener Weg ist der über die schwer kontrollierbare Reaktion von Benzol oder dessen Methyl-derivaten mit Reaktionspartnern wie Methylenchlorid, Vinylchlorid, Polyoxymethylen und dergleichen in Anwesenheit von Friedel-Crafts-Katalysatoren. Bei der Reaktion von 2 Moll. der Benzolkomponente mit 2 Moll. des anderen Reaktionspartners entstehen dabei u.a. Methyl-derivate des 9,10-Dihydro-anthracens, die durch Dehydrierung in die entsprechenden Methylanthracene umgewandelt werden. Auf diese Weise stellten J.H.DAVIDSON und A.LOWY¹³⁾ durch Einleiten von Vinylchlorid in Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ das 9,10-Dimethylanthracen, sowie G.B.FRANKFORTER und V.R.KOKATNUR¹⁴⁾ aus Toluol und Polyoxymethylen ein Gemisch aus 1,6- und 1,7-Dimethyl-anthracen dar. Interessant ist auch die Gewinnung von 2,6- neben 2,7-Dimethyl-anthracen aus Toluol und $Ni(CO)_4$ nach S.DEWAR und E.JONES¹⁵⁾, wofür G.T.MORGAN und E.A.COULSON¹⁶⁾ ein theoretisch fundiertes Reaktionsschema aufstellten.

Der Nachteil der oben erwähnten Synthesen ist die grosse Zahl der dabei auftretenden Nebenreaktionen. Diese Imponderabilien sind beim folgenden Reaktionsschema dadurch weitgehend vermindert, dass ein Kohlenstoffatom des Ringes B in Form einer reaktionsfähigen Gruppe schon an einem der beiden aromatischen Kerne angegliedert ist. So stellten G.T.MORGAN und E.A.COULSON¹⁷⁾ aus m-Tolylsäurechlorid

13) J. Amer. chem. Soc. 51, 2979 (1929).

14) J. Amer. chem. Soc. 36, 1533 (1914).

15) J. chem. Soc. [London] 1904, 213.

16) J. chem. Soc. [London] 1929, 2203.

17) J. chem. Soc. [London] 1929, 2551.

und 1,2,4-Trimethyl-benzol bei Gegenwart von AlCl_3 , das 2,3,6-Trimethyl-anthracen und die gleichen Autoren¹⁶⁾ aus p-Tolunitril und der Grignardverbindung des 4-Jod-1,3-dimethyl-benzols das 2,7-Dimethyl-anthracen dar.

Die am häufigsten ausgeführte Methode, bei der wie oben die aromatischen Ringe A und C durch eine Friedel-Crafts'sche Reaktion unter Bildung des Ringes B kondensiert werden, ist die Umsetzung von Phthalsäureanhydrid oder dessen Methylderivaten mit Xylol, Toluol oder Benzol in Gegenwart von AlCl_3 . Die dabei als Zwischenprodukte auftretenden Methylderivate der Benzophenon-o-carbonsäure werden zur entsprechenden Diphenyl-methan-carbonsäure reduziert, durch Dehydratisierung der Ring B geschlossen und das dabei entstehende Anthron in das entsprechende Methylderivat des Anthracens übergeführt. Nach diesem Reaktionsschema stellten F.MAYER und H.GÜNTHER¹⁸⁾ aus 4-Methyl-phthalsäureanhydrid und Toluol 2,6- und 2,7-Dimethyl-anthracen her, nachdem sie das ursprünglich entstehende Gemisch der beiden strukturiomeren Dimethyl-benzophenon-o-carbonsäuren auf der Stufe der Dimethyl-anthrachinone gut trennen konnten. E.B.BARNETT und F.C.MARRISON¹⁹⁾ gewannen so aus o-Xylol und Phthalsäureanhydrid das 2,3-Dimethyl-anthracen und E.B.BARNETT und C.L.HEWETT²⁰⁾ aus m-Xylol und Phthalsäureanhydrid das 1,3-Dimethyl-anthracen.

Sämtliche angeführten Synthesen hatten als Grundschemata gemeinsam, dass zwei aromatische Kerne, bezogen auf das entstehende Anthracenskelett die Ringe A und C unter Ausbildung des Ringes B kondensiert wurden. Ihnen steht als Beispiel für die Möglichkeit an den Ring B die Ringe A und C anzugliedern, der über viele Reaktionsstufen führende Aufbau des 1,5-Dimethyl-anthracens von R.D.HAWORTH und G.SHELDRIK²¹⁾ gegenüber.

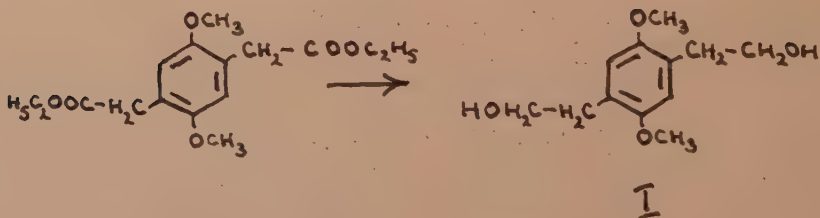
18) Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1455 (1930).

19) Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 535 (1931).

20) Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1572 (1931).

21) J. chem. Soc. [London] 1934, 1950.

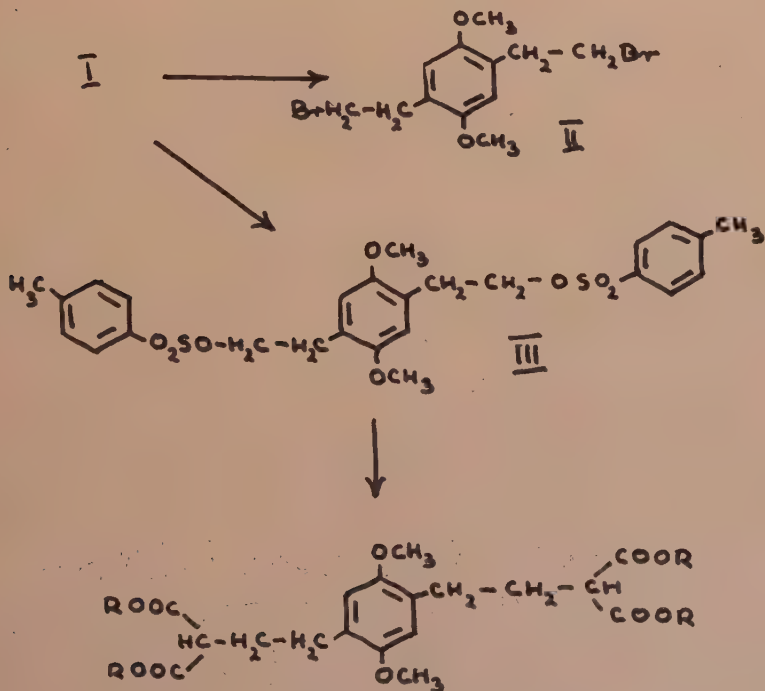
Dem gleichen Grundschemata wollten wir in unserer ersten Versuchsreihe folgen mit dem Unterschied jedoch, dass die Ringe A und C gleichzeitig durch parallellaufende Kondensationsreaktionen dem Ring B angegliedert werden. Als Ausgangsmaterial diente der Hydrochinon-dimethyläther. Nach J.M.WOOD und R.E.GIBSON²³⁾ entsteht daraus durch Chlormethylierung der 2,5-Dichlormethyl-hydrochinon-dimethyläther. Dieser ergab mit überschüssigem Kaliumcyanid in 40-proz. Ausbeute den 2,5-Dicyanomethyl-hydrochinon-dimethyläther, der entweder durch Verseifen und anschliessender Veresterung, besser aber in relativ kurzer Zeit und in besserer Ausbeute direkt zum 2,5-Dimethoxy-phenylen-diessigsäure-(1,4)-diäthylester weiterverarbeitet wurde.



Den 2,5-Di-(β -hydroxyäthyl)-hydrochinon-dimethyläther (I) hatten im Jahre 1949 oben zitierte Autoren²³⁾ durch Reduktion des 2,5-Dimethoxy-phenylen-diessigsäure-(1,4)-diäthylesters mit Natrium in 39-proz. Ausbeute hergestellt. Durch Verwendung von LiAlH_4 konnten wir die Ausbeute auf 86% d.Th. steigern. Der Schmelzpunkt des aus heissem Wasser umkristallisierbaren Diols I von $133,5 - 134^\circ$ stimmt mit dem von den amerikanischen Autoren angegebenen überein.

23) J. Amer. chem. Soc. 71, 393 (1949).

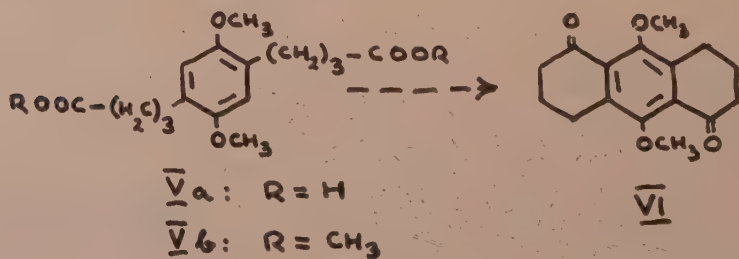
Die Ausbeute an 2,5-Di-(β -bromäthyl)-hydrochinon-dimethyl-äther (II) bei der Umsetzung von I mit PBr_3 war schlecht. Die Reaktion wurde bei verschiedener Temperatur und Einwirkungszeit sowohl in Essigester als auch in Chloroform vorgenommen. Leider konnte in keinem Falle mehr als 20% der theoretischen Ausbeute an farblosen Kristallen vom Schmp. $131,5 - 132,5^\circ$ erreicht werden. Der Grossteil des eingesetzten I ging in Form von uneinheitlichen Phosphorigsäureestern verlustig.



IV a : $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$

IV b : $\text{R} = \text{H}$

auf Grund dieser Tatsache waren wir darauf angewiesen, über einen Umweg zur nächsten Stufe, der 2,5-Dimethoxy-phenylen-di-(α -carboxy-buttersäure)-(1,4) (IVb) bzw. deren Tetra-äthylester (IVa) zu gelangen. Dies erreichten wir durch Überführung von I in sein Ditosylat III (Ausbeute 80% d.Th.). Aus III wurde durch 48-stdg. Kochen mit Natriummalonester in Toluol der nicht destillierbare Ester IVa erhalten. Die Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge ergab IVb, das bei 176° zur 2,5-Dimethoxy-phenylen-di-~~X~~buttersäure-(1,4) (Va) vom Schmp. 170 - 173° decarboxyliert. Daraus wollten wir durch doppelte Cyclisierung das 1,5-Dioxo-9,10-dimethoxy-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-anthracen (VI) gewinnen. Es war zu befürchten, dass sich nur ein Ring schliessen würde, weil die dadurch entstehende Carbonylgruppe als Substituent 2. Ordnung der Ablösung des p-ständigen Wasserstoffatoms als Proton entgegenwirkt und dadurch den zweiten Ringschluss verhindert. Diese Schwierigkeit hätte sich aber durch eine Reduktion der Ketogruppe nach Clemmensen-Martin oder durch Grignardieren derselben mit Methylmagnesiumjodid beseitigen lassen.



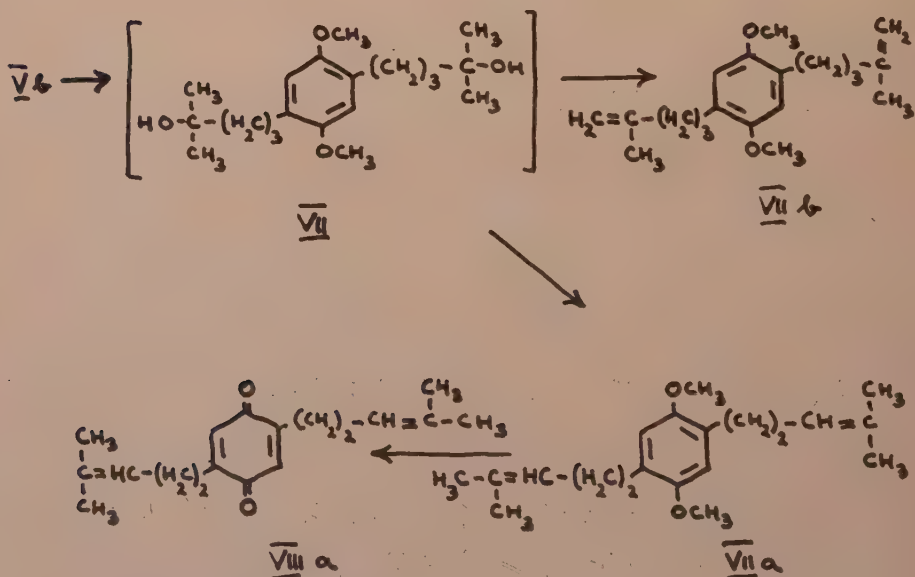
Es wurden nun zahlreiche Cyclisierungsversuche mit den verschiedensten wasserabspaltenden Mitteln unter abgeänderten Bedingungen durchgeführt. Bei Anwendung des gebräuchlichsten Verfahrens - mit wasserfreier Flussäure- wurde

durch Stehenlassen bei Raumtemperatur und anschliessendem Abblasen des Kondensationsmittels ein nicht definierbares schwarzes Harz erhalten, dessen Ätherextrakt ein undestillierbares und nicht sublimierbares, tiefbraunes Öl ergab, das mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin keine Ketonreaktion zeigte. Um die Aufarbeitung nach der Einwirkung der Fluss-säure schonender zu gestalten und so die beim Abblasen der Flussäure möglicherweise stattfindende Verharzung zu vermeiden, wurde bei den folgenden Versuchen die Lösung der Verbindung Va in Flussäure in eisgekühlte Sodalösung gegossen. Die Einwirkungszeit der Flussäure auf Va wurde zwischen 1 und 48 Stunden variiert. Nun erhielten wir, je nach der Dauer des Stehenlassens in Flussäure zwischen 80 und 15 % der eingesetzten Dicarbonsäure Va zurück, der Rest war wieder ein sodaunlösliches Harz. Wurde während des Stehenlassens mit Eis/Kochsalz gekühlt, so konnte sogar nach 48-stdg. Einwirkungszeit das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten werden.

Da die Verwendung von Flussäure nicht zum Erfolg führte, wurde versucht, den Ringschluss mit konz. Schwefelsäure, sowie mit Polyphosphorsäure zu bewerkstelligen. Bei allen Versuchen, in denen Konzentration, Temperatur und Einwirkungs-dauer variiert wurden, konnte immer nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhalten werden. Dies liess erkennen, dass die Cyclisierung der Dicarbonsäure Va nicht möglich ist.

Weiterhin wurde der Weg über das Säurechlorid gewählt. Leider gelang es nicht, dasselbe zu isolieren. Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Va blieb nach dem Abziehen des überschüssigen Thionylchlorids eine schwarzbraune Masse zurück, die sich wegen der bei 180°/0,1 Torr eintretenden Zersetzung nicht destillieren liess und auch bei längerem Stehenlassen oder durch Anreiben mit indifferenten Lösungsmitteln nicht zur Kristallisation zu bringen war.

Darum wurde in den folgenden Versuchen immer mit dem entstehenden Rohprodukt gearbeitet. Sowohl bei der Einwirkung von SnCl_4 ²⁴⁾, als auch bei der Anwendung von AlCl_3 nach F.KROLLPFEIFFER und W.SCHÄFER²⁵⁾ konnte nach der Hydrolyse nur ein Teil des eingesetzten Va zurückerhalten werden. Nun blieb als letzte Möglichkeit die Methode nach C.K. BRADSHER und R.ROSCHER²⁶⁾ über den 2,5-Di-[4-hydroxy-4-methylpentyl-(1)]-hydrochinon-dimethyläther ~~(1,4)~~ (VII). Als ringschliessendes Agens diente den Autoren ein Eisessig/Bromwasserstoffsäure-Gemisch verschiedener Konzentration.



baw. VIII b (entspr. VII b)

24) vergl. W.L.MOSBY: J. Amer. chem. Soc. 74, 2564 (1952).

25) Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 620 (1923).

26) J. Amer. chem. Soc. 63, 1646 (1941).

Zur Darstellung von VII wurde Va zunächst mit Diazomethan zum Dimethylester Vb, einer farblosen Substanz vom Schmp. 57 - 58,5° verestert und dessen äther. Lösung in einen grossen Überschuss einer CH_3MgI -Lösung getropft. Bei dieser Umsetzung trat folgende Komplikation auf: Nach beliebig langer Einwirkung der Grignardlösung auf den Diester bei Raumtemperatur konnte, wie die CH-Werte zeigten, nie eine vollständige Umsetzung zum ditertiären Alkohol erzielt werden. Wurde aber die Reaktion unter Wärmezufuhr vorgenommen, so setzte, nach der nun quantitativ verlaufenden Grignard-Synthese Wasserabspaltung zum 2,5-Di-[4-methyl-penten-(3)-yl-(1)]-hydrochinon-dimethyläther-(1,4) (VIIa) bzw. 2,5-Di-[4-methyl-penten-(4)-yl-(1)]-hydrochinon-dimethyläther-(1,4) (VIIb), einer bräunlich gefärbten Substanz vom Schmp. 121 - 121,5° ein. Da, wie aus den Arbeiten von J.C.BARDHAM und S.C.SENGUPTA²⁷⁾ hervorgeht, einer Cyclisierung unter Dehydratation erst eine Wasserabspaltung in der Kette vorausgehen und dann erst der Ringschluss unter Protonenverschiebung stattfinden kann, weiterhin bei Säureeinwirkung eine Verschiebung der Doppelbindung und somit ein Übergang von VIIb nach VIIa leicht möglich ist, könnte trotz der ungewollten Bildung der Verbindungen VIIa und VIIb ein Ringschluss nach der Methode von C.K.BRADSHAW und R.ROSHER möglich sein. Weil die Verbindungen VIIa bzw. VIIb auch noch zwei Methoxygruppen aufweisen, mussten wir auch die Ätherspaltende Wirkung des Eisessig/Bromwasserstoffsäure-Gemisches berücksichtigen. Eine der Arbeiten der oben zitierten amerikanischen Autoren²⁸⁾ befasst sich u. a. mit der Ätherspaltenden Wirkung des Säuregemisches. Nach dieser Veröffentlichung, in der Versuche am 1,2-Di-(p-methoxyphenyl)-1-(2-biphenyl)-glykol beschrieben sind, sollte erst bei einem Gehalt von 34% Bromwasserstoff Ätherspaltung eintreten. In unserem Falle ging die Ätherspaltung

27) J. chem. Soc. [London] 1932, 2520, 2798.

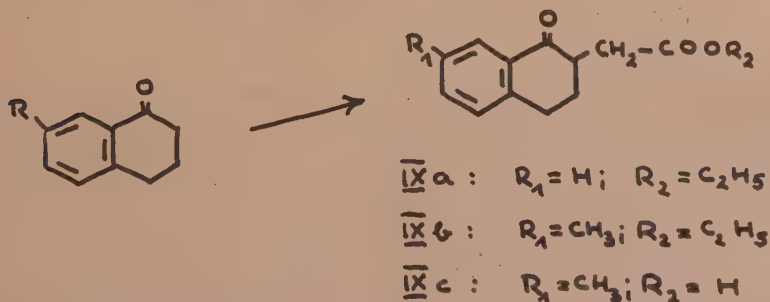
28) J. Amer. chem. Soc. 65, 2304 (1943).

schon bei Konzentrationen von 10% HBr an vonstatten. Das Reaktionsprodukt war eine bei 153,5 - 154° schmelzende, orange gefärbte, kristalline Substanz, deren Analysenwerte nicht mit den theoretischen Werten der erwarteten Verbindung übereinstimmen. Wie die beim Kochen mit Zinkstaub in Eisessig auftretende Farbaufhellung zeigte, handelt es sich bei dem Reaktionsprodukt um ein Chinon, entstanden durch die Oxydation des bei der Ätherspaltung gebildeten Hydrochinons an der Luft. Ob neben der Ätherspaltung durch das Eisessig/Bromwasserstoffsäure-Gemisch auch noch ein oder zwei Ringe geschlossen wurden lässt sich allein auf Grund der CH-Werte nicht entscheiden, da ja die theoretischen Werte der ungesättigten Verbindung mit denen des ringgeschlossenen Produktes übereinstimmen. Hier konnte eine Zinkstaubdestillation Klarheit verschaffen. Das Produkt der Zinkstaubdestillation wurde wie üblich in Benzol aufgenommen und über einer Al_2O_3 -Säule gereinigt. Es konnten nach dem Abziehen des Lösungsmittels nur Spuren einer nicht kristallisierenden und nicht sublimierbaren Substanz gewonnen werden, was die Möglichkeit ausschloss, dass eine Substanz aus der Naphthalin- oder Anthracenreihe vorlag. Darüberhinaus wurde von VIII, sowie zum Vergleich vom Gemisch der Verbindungen VIIa und VIIb, also vom Ausgangsmaterial für den Ringschlussversuch mit Eisessig/Bromwasserstoffsäure, IR-Spektren aufgenommen. Die wenig übersichtlichen Spektren bestätigten den obigen Befund. Bei einem bzw. bei zwei Ringschlüssen sollte im Spektrum von VIII anstelle der Banden für die Vierersubstitution im aromatischen Kern des Ausgangsmaterials Banden, die auf eine Penta- bzw. Hexasubstitution hinweisen treten. Das Fehlen dieser charakteristischen Banden zeigte auch hier, dass keiner der beiden möglichen Ringe geschlossen wurde. Die entstandene Verbindung VIII ist daher wohl als das 2,5-Di-[4-methyl-penten-(3)-yl-(1)]-benzochinon-(1,4) (VIIIa) bzw. als das 2,5-Di-[4-methyl-penten-(4)-yl-(1)]-benzochinon-(1,4) (VIIIb) zu betrachten.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit handelt von Methylanthracenen, deren Aufbau durch die aufeinanderfolgende Angliederung der Ringe B und C an den aromatischen Ring A erfolgt. Dieser Syntheseweg wurde in zwei parallellaufenden Versuchsreihen begangen.

Als Ausgangsmaterial für die Reihe a diente α -Tetralon, das nach W.E. TRUCE und C.E. OLSON²⁹⁾ aus Benzol und γ -Butyrolacton in Gegenwart von $AlCl_3$ dargestellt wurde.

Die Reihe b geht vom 7-Methyl-tetralon-(1) aus. Dieses erhielten wir durch Kondensation von Bernsteinsäureanhydrid mit Toluol zur β -(p-Methyl-benzoyl)-propionsäure, anschliessende Wolff-Kishner-Reduktion nach der Modifikation von G. LOCK³⁰⁾ zur δ -(p-Tolyl)-buttersäure, die mit wasserfreier Flussäure cyclisiert wird.



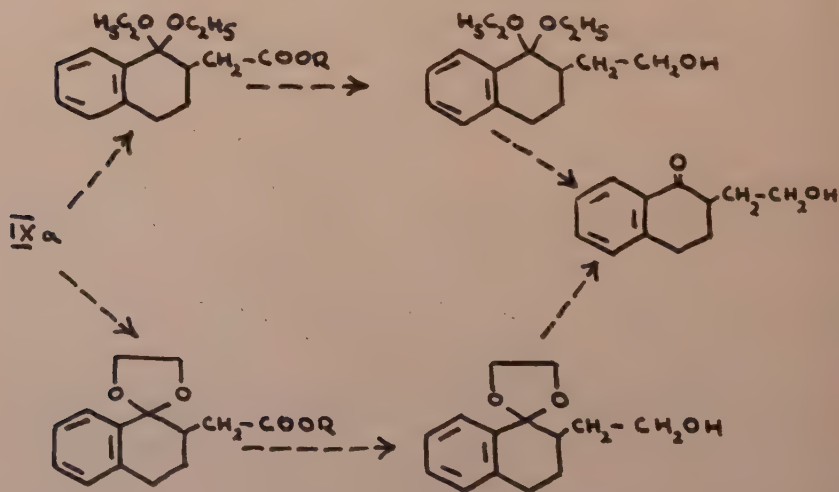
Das α -Tetralon bzw. das 7-Methyl-tetralon-(1) wurden nach einer Patentvorschrift der I.G. Farbenindustrie³¹⁾ mit Bromessigester und Natriumamid zum 1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-essigsäure-(2)-äthylester (IXa) bzw. seines in

29) J. Amer. chem. Soc. 74, 4721 (1952).

30) Österr. Chemikerzeitung 51, 78 (1950).

31) D.R.P. 553 180. M. BROCKMÜHL, G. EHRHART und F. LINDNER, P. Friedländer: Fortschr. d. Teerfarbenfabr. XIX, 1520.

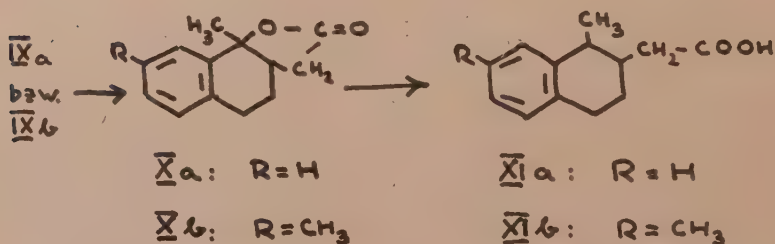
der 7-Stellung methylierten Derivates IXb umgesetzt. Die anfangs sehr geringen Ausbeuten (um 10% d. Th.) konnten durch schnelles Zugeben des Tetralons zur Natriumamidsuspension, durch eine auf 18 Stunden erhöhte Reaktionsdauer des Natriumamids mit dem Keton und durch betont langsames Zutropfen des Bromessigesters zum Reaktionsgemisch unter starker Kühlung in der Reihe a auf 20% d. Th., in der Reihe b sogar auf über 40% d. Th. gesteigert werden. Ursprünglich wurde - wie unten am Beispiel der Reihe a schematisch aufgezeigt - versucht, die Ketogruppe durch Ketalisierung mit Äthylenglykol oder mit Orthoameisensäure-äthylester zu schützen. Danach sollte die Carbäthoxygruppe mit LiAlH_4 zur Alkoholgruppe reduziert und - nachdem das Ketal durch Ansäuern in den Ketoalkohol zurückverwandelt war - durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid eine Methylgruppe in die 1-Stellung eingeführt werden.



Alle Versuche, die beiden Ketale herzustellen, waren jedoch vergebens. Bis zu 96 Stunden wurde die benzolische Lösung von IXa sowohl mit Äthylenglykol als auch mit Orthoameisensäureäthylester bei Gegenwart von p-Toluolsulfosäure im Wasserabscheider erhitzt, doch wurde jedesmal nur das eingesetzte Ausgangsmaterial zurückerhalten. Da IXa, wenngleich auch erst nach langem Kochen mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin das entsprechende Hydrazon bildet, erscheint eine rein sterische Hinderung in Bezug auf die Bildung der Ketale unwahrscheinlich, da doch der 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Rest gegenüber dem entstehenden Ketalring bei Verwendung von Äthylenglykol und erst recht gegenüber den beiden Äthoxygruppen bei Verwendung von Orthoameisensäureäthylester wesentlich sperriger ist. Wenn man aber bedenkt, dass die Doppelbindung zum Ketonsauerstoff in IXa in Konjugation zum aromatischen System des Ringes A steht und dadurch unter Umständen die Ketogruppe in ihrer Reaktionsfähigkeit geschwächt ist, könnte man das Misslingen der Ketalisierung durch eine kombiniert sterische und elektronentheoretische Hinderung erklären.

Da der Weg über die Ketale versperrt war, wurden die Ketogruppen direkt mit Methylmagnesiumjodid umgesetzt und die dabei entstehenden γ -Hydroxy-ester verseift. Dabei treten als Zwischenprodukte die 1-Methyl-1-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2) bzw. deren 7-Methylderivat auf, die als γ -Oxysäuren unter Bildung der entsprechenden Lactone Wasser abspalten. So erhielten wir, jeweils in Form farbloser Kristalle das 1-Methyl-1-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2)-lacton (Xa) vom Schmp. 61 - 62° und das 1,7-Dimethyl-1-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2)-lacton (Xb), das bei 105 - 106° schmilzt. Da man bei diesen Grignard-Synthesen die metallorganische Verbindung nicht im Überschuss zugeben darf, weil sonst die Estergruppe zum tertiären Alkohol umgesetzt wird, liegt die Ausbeute an Lacton nur zwischen 45

und 50% d. Th., sodass man nach dem Vorseifen des Reaktionsproduktes einen Grossteil des Ausgangsmaterials in Form der entsprechenden γ -ketosäure zurückerhält, die im Falle der 1-Oxo-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2) (IXc) als farblose Kristalle vom Schmp. 143 - 145° isoliert und identifiziert wurde.



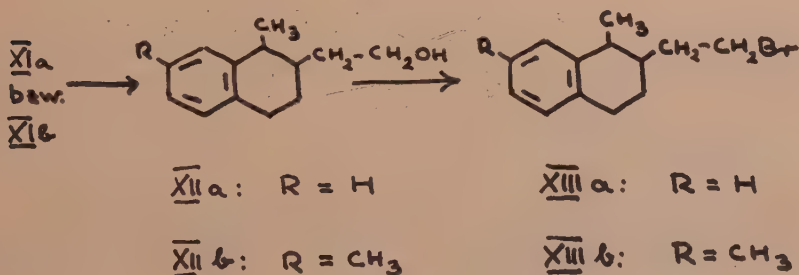
Durch Clemmensen-Martin-Reduktion oder wie am Beispiel der Reihe b gezeigt, auch durch katalytische Hydrierung mit Pd/Kohle, kann der Lactonring aufgespalten werden. In der Reihe a entsteht so die farblose, zähflüssige 1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2) (XIa) vom Sdp._{0,01} 147°, in der Reihe b die 1,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2) (XIb), farblose Kristalle, die bei 108 - 109° schmelzen.

Die LiAlH₄-Reduktion von XIa zum B-[1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthylalkohol (XIIa) und die gleiche Umsetzung von XIb zum B-[1,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthylalkohol (XIIb), bereitete keinerlei Schwierigkeiten.

Bei der Reaktion der Alkohole XIIa und XIIb mit PBr₃ zu den entsprechenden Bromiden wurde anfangs, solange gemäss CHANG-KONG CHUANG, YÜ-LIN TIEN und CHI-MING MA³²⁾ während

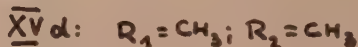
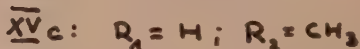
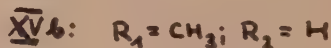
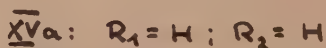
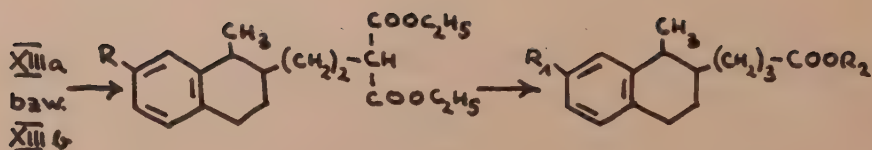
32) Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1502 (1936).

des Eintropfens des PBr_3 mit Eis auf etwa 0° gekühlt wurde, durchwegs nur Ausbeuten zwischen 15 und 20% d. Th. erzielt. Der grösste Teil des eingesetzten Alkohol wurde zu einem undefinierbaren Gemisch von in Benzol unlöslichen Phosphorigsäureestern umgesetzt. Erst als die Bromierung durch Kühlung mit einer Eis/Kochsalz-Mischung bei etwa -12° vorgenommen wurde, stieg die Ausbeute an β -[1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthylbromid (XIIIa) auf 56,5% d. Th., das β -[1,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthylbromid (XIIIb) konnte sogar in 60-proz. Ausbeute gewonnen werden.



Die Darstellung des β -[1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthylmalonsäure-diäthylesters (XIVa) und des β -[1,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthylmalonsäure-diäthylesters (XIVb) gelang in Ausbeuten zwischen 75 und 80% d. Th..

Die nach dem Verseifen erwarteten entsprechenden Malonsäure-derivate konnten nicht gefasst werden, da sie aus dem Rohprodukt nicht auskristallierten. Bei deren Destillation trat Decarboxylierung zur γ -[1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-buttersäure (XVa) bzw. zur γ -[1,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-buttersäure (XVb) ein.



Um am Ring B eine Schwefeldehydrierung vornehmen zu können, mussten die beiden Säuren XVa und XVb verestert werden, was durch Umsetzung mit Diazomethan nahezu quantitativ gelang.

Wir erhielten den δ -[1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-buttersäure-methylester (XVc) und sein 7-Methylderivat XVd. Die zwei bei der anschliessenden Dehydrierung entstehenden Ester wurden nicht isoliert, sondern sofort zur

δ -[1-Methyl-naphthyl-(2)]-buttersäure (XVIa) vom Schmp.

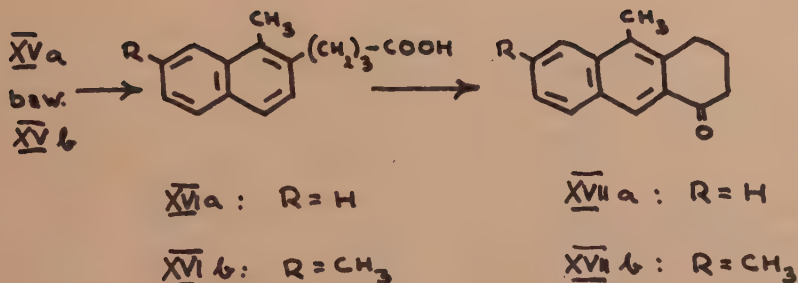
124 - 125° bzw. zur δ -[1,7-Dimethyl-naphthyl-(2)]-buttersäure (XVIb), die bei 105 - 106° schmilzt, verseift.

Der Ringschluss mit wasserfreier Flussäure gelang bei beiden Verbindungen mit Ausbeuten um 85% d. Th.. Es wurden so das

bei 100° schmelzende farblose 1-Oxo-10-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-anthracen (XVIIa), sowie das 1-Oxo-6,10-dimethyl-

1,2,3,4-tetrahydro-anthracen (XVIIb), gelblich gefärbte Kristalle vom Schmp. 134 - 135,5° gewonnen. Von beiden Ke-

tonen wurden die 2,4-Dinitro-phenylhydrazone dargestellt.

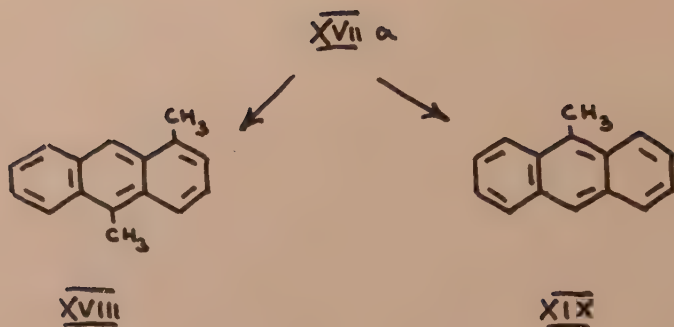


Aus XVIIa konnte mit Methylmagnesiumjodid über das 1,10-Dimethyl-1-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-anthracen, das nicht isoliert werden konnte, da schon beim Zersetzen des Reaktionsproduktes teilweise Wasserabspaltung eintrat, nach einer von E. BUCHTA und H. ZIENER³³⁾ am Beispiel des 3'-Methyl-4-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-1,2-cyclopentenophenanthrens gezeigten Methode einer kombinierten Wasser- und Wasserstoffabspaltung mit 10-proz. Pd/Kohle, das bisher unbekannte 1,10-Dimethyl-anthracen (XVIII) erhalten werden. Der Kohlenwasserstoff kristallisiert aus Methanol in schwach gelb gefärbten Spiessen vom Schmp. 87 - 88°.

Ein Teil des Ketons XVIIa wurde mit LiAlH₄ zum 1-Hydroxy-10-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-anthracen reduziert und dasselbe - ohne es zu isolieren - durch die oben erwähnte Behandlung mit Pd/Kohle in das in der Literatur schon beschriebene 9-Methyl-anthracen (XIX) übergeführt. Die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol erhaltenen gelblich gefärbten Kristalle schmelzen bei 79 - 80° in Übereinstimmung mit F. KROLLPFEIFFER und F. BRANDSCHEID³⁴⁾.

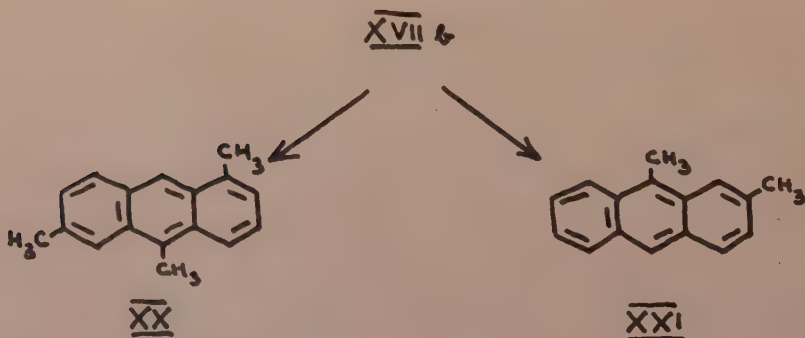
33) Liebigs Ann. Chem. 601, 155 (1956).

34) Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1502 (1936).



Ähnlich wurde mit dem Keton XVIIb verfahren. Durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid konnte - ohne Isolierung des Zwischenproduktes - nach Dehydratisierung und Dehydrierung mit Pd/kohle das bisher noch unbekannte, grünlichgelb gefärbte 1,6,10-Trimethyl-anthracen (XX) vom Schmp. 81 - 83° erhalten werden.

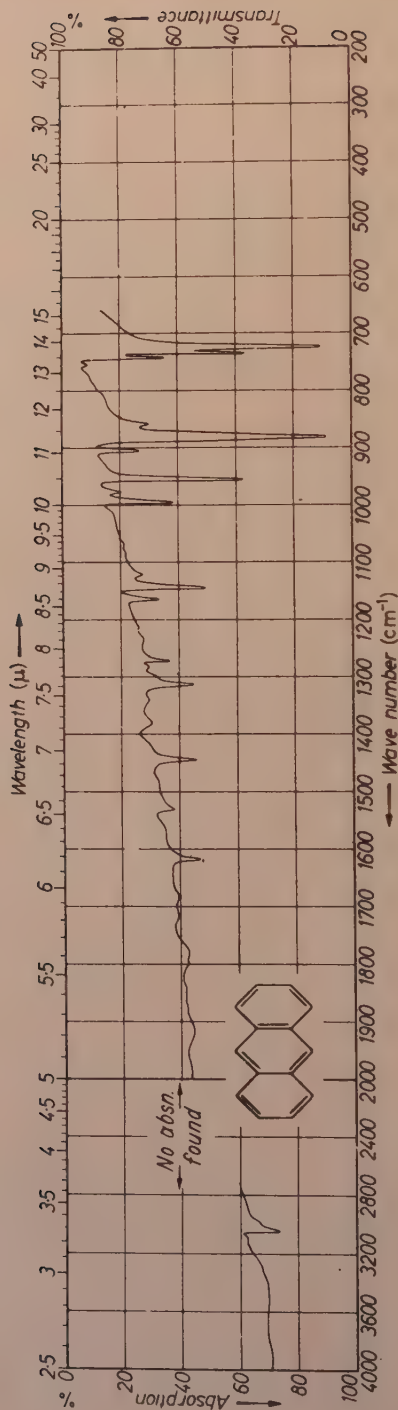
Nach Reduktion des Ketons XVIIb mit LiAlH_4 zum 1-Hydroxy-6,10-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-anthracen wurde analog das in der Literatur nicht erwähnte 2,9-Dimethyl-anthracen (XXI) dargestellt. Es bildet aus Methanol gelblich gefärbte Kristalle vom Schmp. 81 - 83°.



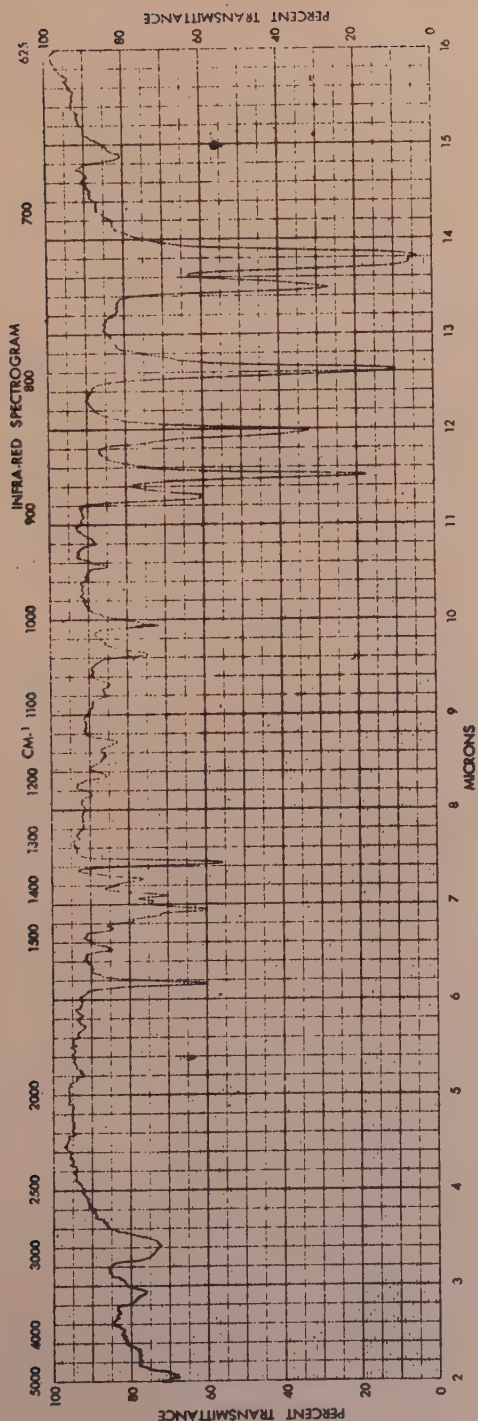
Im folgenden bringen wir noch die Infrarot-Spektren der Kohlenwasserstoffe XVIII, XX und XXI und deren Besprechung³⁵⁾, sowie zum Vergleich das IR-Spektrum des Anthracens. Auf Grund der Substitution des Anthracens durch Methylgruppen erwartet man neben dem Auftreten charakteristischer Banden für die eingetretenen Methylgruppen selbst, als wesentliche Änderung des IR-Spektrums bezogen auf das Anthracen-Spektrum auch Banden, die auf die Stellung der eingetretenen Methylgruppen hinweisen. Diesen Hinweis erhalten wir durch Banden, die auf eine veränderte Substitution der Ringe A, B und C des Anthracens hindeuten. Dies sei für den Fall des 1,10-Dimethyl-anthracens näher erläutert.

Das IR-Spektrum eines mehrkernigen Aromaten zeigt Banden, die für die Substitution eines jeden einzelnen Kernes charakteristisch sind. Im IR-Spektrum des Anthracens finden wir deshalb, weil sowohl im Ring A als auch im Ring C je zwei benachbarte Wasserstoffatome durch das restliche Kohlenwasserstoffgerüst substituiert sind, u. a. auch Banden der 1,2-Substitution. Der Ring B hingegen ist in 1,2,4,5-Stellung substituiert, wir finden die entsprechenden Banden. Treten nun zwei Methylgruppen unter Bildung des 1,10-Dimethyl-anthracens ein, so ist der Ring A nun in der 1,2,3-Stellung, der Ring B in der 1,2,3,4,5-Stellung substituiert, was das Auftreten der entsprechenden Banden im IR-Spektrum zur Folge hat. Bei der Auswertung der IR-Spektren wurde nur auf diesen wesentlichen Gesichtspunkt Wert gelegt.

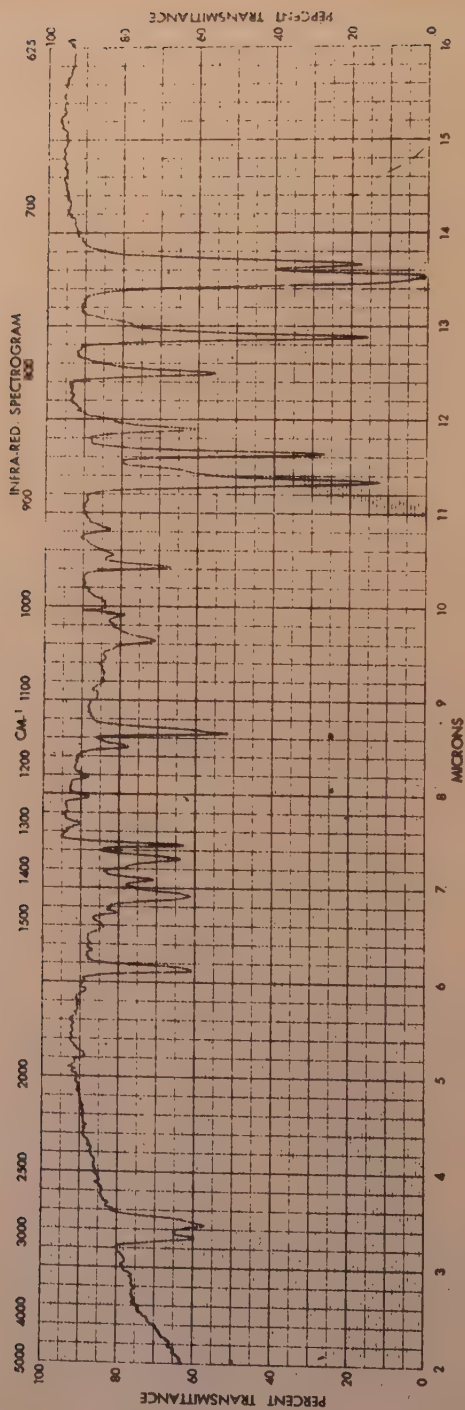
35) Die Auswertung wurde mit Hilfe des Buches
L.J.BELLAMY: Ultrarot-Spektrum und Chemische Konstitution,
D.Steinkopff-Verlag, Darmstadt (1955), vorgenommen.



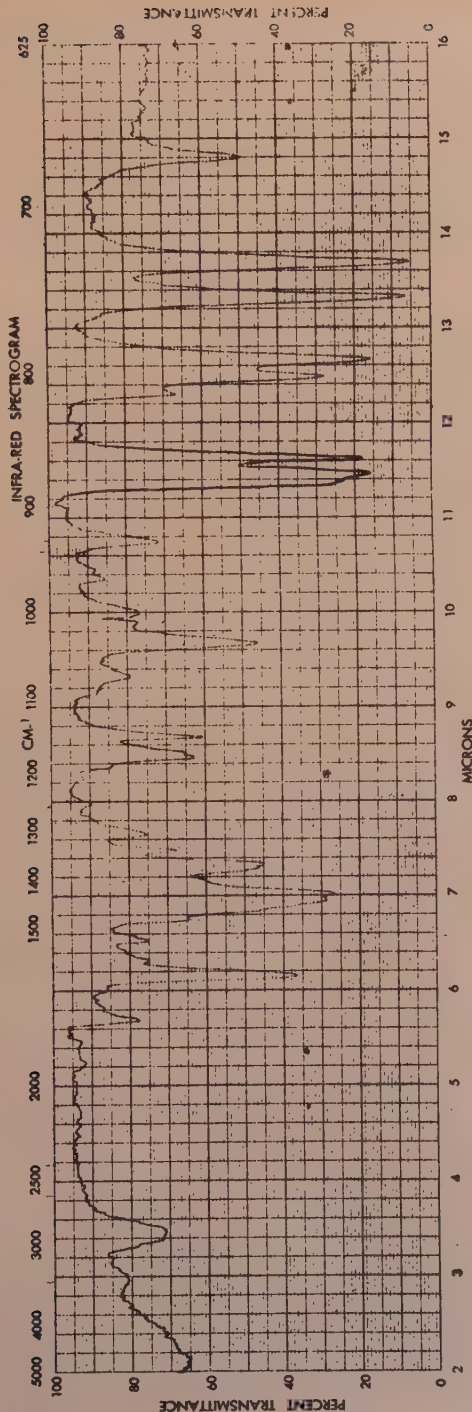
IR-Spektrum des Anthracens (DMS-Substanz-karte 5012)



IR-Spektrum des 1,10-Dimethyl-anthracens

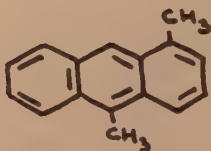


IR-Spektrum des 2,9-Dimethyl-anthracens



IR-Spektrum des 1,6,10-Trimethyl-anthracens

IR-Spektrum des 1,10-Dimethyl-anthracens



Wir erwarten zusätzlich zu den Banden des Anthracens solche für

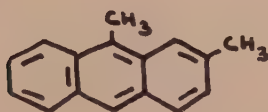
1,2,3-Substitution (im Ring A)

1,2,3,4,5-Substitution (im Ring B).

Folgende charakteristische Banden wurden gefunden:

Bande bei cm^{-1}	Intensität	Schwingungsart	Zuordnung
1420	mittel	C-CH ₃ Deformation	Methylgr.
1370	stark	C-CH ₃ Deformation	Methylgr.
1086	schwach	Wagging	1,2,3-Subst.
1074	schwach	Wagging	1,2,3-Subst.
1046	mittel	Wagging	1,2,3-Subst.
1008	mittel	Wagging	1,2,3-Subst.
870	sehr stark	Wagging	1,2,3,4,5-Subst.
792	sehr stark	Wagging	1,2,3-Subst.
672	mittel	Wagging	1,2,3-Subst.

IR-Spektrum des 2,9-Dimethyl-anthracens



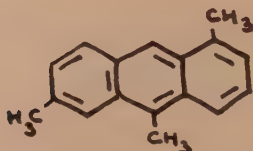
Wir erwarten zusätzlich zu den Banden des Anthracens solche für

- 1,2,4-Substitution (im Ring A)
- 1,2,3,4,5-Substitution (im Ring B).

Folgende charakteristische Banden wurden gefunden:

Band bei cm ⁻¹	Intensität	Schwingungsart	Zuordnung
1420	mittel	C-CH ₃ Deformation	Methylgr.
1360	mittel	C-CH ₃ Deformation	Methylgr.
1225	schwach	Wagging	1,2,4-Subst.
1177	mittel	Wagging	1,2,4-Subst.
1010	schwach	Wagging	1,2,4-Subst.
1007	schwach	Wagging	1,2,4-Subst.
875	mittel (Schulter)	Wagging	1,2,3,4,5-Subst.
841	mittel	Wagging	1,2,4-Subst.
738	sehr stark	Wagging	1,2,4-Subst.

IR-Spektrum des 1,6,10-Trimethyl-anthracens



Wir erwarten zusätzlich zu den Banden des Anthracens solche für

- 1,2,3-Substitution (im Ring A)
- 1,2,3,4,5-Substitution (im Ring B)
- 1,2,4-Substitution (im Ring C).

Folgende charakteristischen Banden wurden gefunden:

Bande bei cm ⁻¹	Intensität	Schwingungsart	Zuordnung
1430	stark	C-CH ₃ Deformation	Methylgr.
1360	stark	C-CH ₃ Deformation	Methylgr.
1218	schwach	Wagging	1,2,4-Subst.
1180	mittel	Wagging	1,2,3-Subst.
1178	mittel	Wagging	1,2,4-Subst.
1075	schwach	Wagging	1,2,3-Subst.
1035	stark	Wagging	1,2,3-Subst.
1015	mittel	Wagging	1,2,4-Subst.
1005	mittel	Wagging	1,2,4-Subst.
968	stark	Wagging	1,2,4-Subst.
875	stark	Wagging	1,2,3,4,5-Subst.
860	stark	Wagging	1,2,4-Subst.
802	stark	Wagging	1,2,3-Subst.
676	mittel	Wagging	1,2,3-Subst.

EXPERIMENTELLER TEIL

2,5-Dimethoxy-phenylen-diessigsäure-(1,4)-diäthylester

In einem 2l-Dreihalskolben mit Rührer, HCl-Einleitungsrohr, Rückflusskühler und CaCl_2 -Rohren, wird unter mässigem Rühren zu einer Suspension von 55g 2,5-Di-cyanomethyl-hydrochinon-dimethyläther-(1,4) in 1750 ccm absol. Äthanol und 3,5 ccm Wasser solange getrocknetes HCl-Gas in starkem Strome eingeleitet, bis sich die Reaktionsmischung auf etwa 60° erwärmt hat. Nun wird unter Rühren und verminderter HCl-Einleitung (etwa 10 Blasen/Min.) 36 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde abgenutscht, die alkoholische Phase enthielt einen geringen Teil des gebildeten Diesters. Die Hauptmenge wurde aus dem Rückstand, der noch unumgesetztes Cyanid und NH_4Cl enthält, durch Extraktion mit Tetrahydrofuran gewonnen. Die Substanz schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran bei $114,5^\circ$ (Lit.²³⁾ $115,5^\circ$).
Ausb. 34,5 g (47 % d.Th.).

2,5-Di-(ß-hydroxyäthyl)-hydrochinon-dimethyläther (I)

In einem 2l-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflusskühler, Tropftrichter und CaCl_2 -Rohren versehen ist, werden zu einer Aufschlämmung von 8 g LiAlH_4 in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran eine Lösung von 29 g 2,5-Dimethoxy-phenylen-diessigsäure-(1,4)-diäthylester in 850 ccm absol. Tetrahydrofuran ziemlich rasch zugetropft. Anschliessend wird noch 1 Stde. gerückflusst. Nachdem die Lösung auf unter 0° abge-

kühlt war, wurde unter stetigem, heftigem Rühren und starker Kühlung zuerst mit 8 ccm Wasser, dann nach 10 Minuten mit 8 ccm einer 15 %igen Natronlauge und nach weiteren 10 Minuten mit 24 ccm Wasser langsam zersetzt. Das Tetrahydrofuran wurde vom entstehenden körnigen Niederschlag abgenutscht. Aus der klaren Lösung gewinnt man durch Abziehen des Lösungsmittels etwa 1/4 der entstehenden Menge des Alkohols; der Rest wird aus dem Niederschlag durch Extraktion mit Tetrahydrofuran gewonnen. Der Alkohol lässt sich aus heissem Wasser oder Chloroform umkristallisieren; farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 132,5 - 134° (Lit.²³): 133,5 - 134°).
Ausb. 19,9 g (88 % d.Th.).

4,736 mg Substanz	11,065 mg CO ₂	3,370 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₈ O ₄ (226,3)	Ber. C 63,70	H 8,02
	Gef. C 63,75	H 7,96

2,5-Di-(β-bromäthyl)-hydrochinon-dimethyläther (II)

In einem 1l-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Rückflusskühler und CaCl₂-Rohren versehen ist, werden unter Rühren und Kühlung mit Eis/Kochsalz zu einer Lösung von 10 g I und 3 ccm Pyridin in 460 ccm Chloroform 10 g PBr₃ tropfenweise zugegeben. Danach wird 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt, anschliessend unter Kühlung 100 ccm Eiswasser zugegeben, die organische Schicht abgetrennt und die wässrige Schicht gut mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinten organischen Phasen werden mit NaHCO₃-Lösung neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt das gebildete Dibromid als bräunlicher Rückstand. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 131,5 - 132,5°.
Ausb. 3 g (19,5 % d.Th.).

5,000 mg Substanz	7,635 mg CO ₂	2,050 mg H ₂ O
10,192 mg Substanz	10,760 mg AgBr	

C ₁₂ H ₁₆ Br ₂ O ₂ (352,1)	Ber. C 40,94	H 4,58	Br 45,40
	Gef. C 41,68	H 4,59	Br 44,93

Di-p-toluolsulfosäureester des 2,5-Di-(β-hydroxyäthyl)-hydrochinon-dimethyläthers (III)

In einem 250 ccm -Dreihalskolben, bestückt mit Rührer, Tropftrichter, Rückflusskühler und CaCl₂-Rohren, werden unter Rühren und Eiskühlung zu einer Lösung von 25,5 g p-Toluolsulfosäurechlorid in 60 ccm über KOH getrocknetem Pyridin langsam eine Lösung von 15 g I in 100 ccm getrocknetem Pyridin getropft. Anschliessend rührt man die Lösung, aus der ein Teil des gebildeten Pyridiniumhydrochlorids in Form farbloser Kristalle ausgefallen ist, eine Stunde bei Raumtemperatur weiter. Die Lösung wird auf eine gekühlte Mischung von 50 ccm konz. Schwefelsäure und etwa 300 g zerstossenem Eis gegossen und nach kurzem Umrühren abgenutscht. Das Filtrat wird gut mit Eiswasser nachgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Zur Weiterverarbeitung genügt einmaliges Umkristallisieren aus Dioxan; die Analysenprobe wurde mehrmals aus viel Äthanol umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 154 - 155,5°. Ausb. 29,5 g (83,5 % d.Th.).

4,922 mg Substanz	10,555 mg CO ₂	2,510 mg H ₂ O
10,125 mg Substanz	8,580 mg BaSO ₄	

C ₂₆ H ₃₀ O ₈ S ₂ (534,6)	Ber. C 58,40	H 5,64	S 12,03
	Gef. C 58,52	H 5,71	S 11,63

2,5-Dimethoxy-phenylen-di-(α -carboxy-buttersäure)-(1,4) (IVb)

2 g Natrium werden in einem 500ccm-Kolben in absol. Xylol granuliert. Nachdem das Xylol durch 200 ccm absol. Toluol ersetzt ist, werden portionsweise 14 g Malonester zugegeben und das Ganze 2 Stdn. gerückflusst. Anschliessend werden 21,5 g trockenes III als Aufschlammung in 180 ccm absol. Toluol zugegeben und die Mischung bei etwa 150° Ölbadtemperatur 48 Stdn. gerückflusst. Die jetzt rötlichgelb gefärbte Lösung wird nach dem Abkühlen in kaltes Wasser gegossen, die Toluolschicht abgetrennt, die wässrige Phase 2 mal mit Toluol ausgeschüttelt und die vereinten Toluollösungen neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man ca. 17 g (ca. 90 % d.Th.) des 2,5-Dimethoxy-phenylen-di-(α -carboxy-buttersäure)-(1,4)-tetraäthylesters in Form einer braunen, nicht kristallisierenden und nicht destillierbaren, zähen Masse. Diese wird mit einer Lösung von 40 g KOH in 250 ccm Methanol 8 Stdn. gerückflusst, das Methanol abgezogen und der Rückstand in 150 ccm Wasser aufgenommen. Die entstehende Lösung wird 2 mal mit Benzol ausgeschüttelt, mit 2n H_2SO_4 angesäuert, bis zur Sättigung mit Kochsalz versetzt und dann 10 mal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinten Ätherschichten werden neutralgewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und der Äther unter vermindertem Druck bei vorsichtiger Erwärmung abgezogen. Es hinterbleibt eine hellbräunliche, amorphe Masse. Durch mehrmaliges Auflösen in sehr wenig warmem Tetrahydrofuran und Ausfällen mit der 5fachen Menge Chloroform erhält man die Säure als beigefarbene, amorphe Substanz, die bei 176° unter Decarboxylierung schmilzt. Ausb. 12,5 g (78% d.Th.).

4,982 mg Substanz	9,890 mg CO ₂	2,530 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₂₂ O ₁₀ (398,4)	Ber. C 54,27	H 5,57
	Gef. C 54,18	H 5,68

2,5-Dimethoxy-phenylen-di-(~~f~~-buttersäure)-(1,4) (Va)

12 g Vb werden mit ca. 6 g feingeriebenem Glaspulver gut vermengt und in einem 100ccm-Kolben im Ölbad unter häufigem Umrühren mit einem Glasstab 5 Stdn. einer Temperatur von 180 - 190° ausgesetzt. Unter heftiger Gasentwicklung entsteht ein tiefbraunes, harziges Produkt, das auch nach dem Abkühlen nicht mehr kristallisiert. Dieses wird, unter Zusatz einiger Spatelspitzen Tierkohle viermal mit je 100 ccm 30-proz. Essigsäure ausgekocht. Aus den abfiltrierten Lösungen fällt die Säure in Form gelblich gefärbter Kristalle aus. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus 30-proz. Essigsäure erhält man schwach beige gefärbte Kristalle vom Schmp. 170 - 173°. Ausb. 6,2 g (66,5 % d.Th.).

4,648 mg Substanz	10,570 mg CO ₂	2,906 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₂₂ O ₆ (310,3)	Ber. C 61,92	H 7,15
	Gef. C 62,06	H 6,99

2,5-Dimethoxy-phenylen-di-(~~f~~-buttersäure)-(1,4)-dimethylester (Vb)

40 g Nitrosomethylharnstoff trägt man bei starker Kühlung in kleinen Anteilen in 400 ccm reinen Äther, der mit 140 ccm 40-proz. KOH unterschichtet ist, ein. Die Zer-

setzung wird in einem weithalsigen Erlenmeyerkolben unter dem Abzug vorgenommen. Man muss häufig umschütteln und die Temperatur zwischen -5° und $+5^{\circ}$ halten. Nach etwa 40 Min. ist die Reaktion beendet. Man giesst die tiefgelbe Ätherlösung ab, schüttelt die wässrige Phase 2 mal mit Äther aus und trocknet die vereinten Ätherlösungen 3 Stdn. mit etwa 20 g Ätzkali. Zu der filtrierten Lösung gibt man, weiterhin unter Kühlung und Umrühren, die Lösung von 10 g Va in 40 ccm absol. Tetrahydrofuran, nimmt das Reaktionsgefäß nach Beendigung der N_2 -Entwicklung aus der Kühlung und lässt über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Anderntags wird das überschüssige Diazomethan durch vorsichtiges Zutropfen von Eisessig zerstört; wenn der Äther und der gebildete Essigsäuremethylester abgezogen sind, wird im Säbelkolben fraktioniert. Sdp._{0,08} $186,5^{\circ}$. Der Ester erstarrt sofort nach der Destillation. Mehrmals aus Methanol/Wasser (2:1) umkristallisiert, erhält man farblose Kristalle vom Schmp. $57 - 58,5^{\circ}$.
Ausb. 9,2 g (84,5 % d.Th.).

4,970 mg Substanz	11,645 mg CO_2	3,390 mg H_2O
$C_{18}H_{26}O_6$ (338,4)	Ber. C 63,88	H 7,74
	Gef. C 63,98	H 7,64

2,5-Di-[4-methyl-penten-(3)-yl-(1)]-hydrochinon-dimethyl-äther-(1,4) (VIIa) bzw. 2,5-Di-[4-methyl-penten-(4)-yl-(1)]-hydrochinon-dimethyläther-(1,4) (VIIb)

In einem 500ccm-Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter, Rückflusskühler und $CaCl_2$ -Rohren, wird aus 6 g Mg und 34,2 g Methyljodid in 300 ccm absol. Äther eine Grignard-

Lösung bereitet, in die unter Rühren eine Lösung von 9,2 g Vb in 60 ccm absol. Äther langsam zugetropft wird. Anschliessend wird noch 4 Stdn. unter Rückfluss erhitzt und dann unter Kühlung mit 100 ccm 2n H_2SO_4 zersetzt. Die klare Ätherschicht wird abgetrennt, die wässrige Phase mehrmals ausgeäthert und die vereinten Ätherlösungen neutralgewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach der Entfernung des Äthers durch Destillation bleibt eine schwachgefärbte Kristallmasse zurück. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol bekommt man farblose Kristalle, die bei 121 - 121,5° schmelzen. Ausb. 5,0 g (61 % d.Th.).

4,021 mg Substanz	11,623 mg CO_2	3,562 mg H_2O
$C_{20}H_{30}O_2$ (302,4)	Ber. C 79,42	H 10,00
	Gef. C 78,89	H 9,91

2,5-Di-[4-methyl-penten-(3)-yl-(1)]-benzochinon-(1,4) (VIIIa)
bzw. 2,5-Di-[4-methyl-penten-(4)-yl-(1)]-benzochinon-(1,4) (VIIIb)

3,5 g VIIa bzw. VIIb werden in 100 ccm Eisessig gelöst. Zu der Lösung gibt man 100 ccm 48-proz. HBr und rückflusst das Ganze 8 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluss. Anschliessend wird abgekühlt und mit 200 ccm Wasser verdünnt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert, einige Male mit Wasser gewaschen, getrocknet, und bei 0,01 Torr bei 160 - 180° Ölbadtemperatur sublimiert. Es bleibt eine glasartige, tiefbraune Masse zurück. Die Verbindung VIIIa bzw. VIIIb schlägt sich als gelbbraune Kristalle am Kühlzapfen nieder, durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol schmilzt die weiterhin gelbbraune Substanz bei 153,5 - 154°. Ausb. 1,5 g (47,5 % d.Th.).

4,214 mg Substanz	12,422 mg CO ₂	3,434 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₂₄ O ₂ (272,4)	Ber. C 79,37	H 8,88
	Gef. C 80,43	H 9,11

1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2)-
äthylester (IXa)

In einem 1l-Dreihalskolben (Rührer, N₂-Einleitungsrohr, Rückflusskühler, Tropftrichter, CaCl₂-Rohre) werden zu 16 g feingepulvertem Natriumamid, das in 100 ccm absol. Benzol suspendiert ist, unter Rühren und Einleiten von N₂ 55 g α-Tetralon in 200 ccm absol. Benzol gelöst, schnell zugegeben. Danach wird unter weiterem Rühren und Einleiten von N₂ über Nacht unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen lässt man unter starker Kühlung mit Eis/Kochsalz langsam eine Lösung von 68 g Bromessigsäureäthylester in 100 ccm absol. Benzol zutropfen und kocht nochmals über Nacht unter Rückfluss. Man giesst das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser, trennt die benzolische Schicht ab, schüttelt die wässrige Schicht 2 mal mit Benzol aus und wäscht die vereinten Benzolschichten neutral. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Sdp._{0,05} 139 - 143°. Ausb. 16 g (19,5 % d.Th.).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Aus Äthanol orangegelbe Kristalle vom Schmp. 163 - 164°.

5,289 mg Substanz	11,210 mg CO ₂	2,300 mg H ₂ O
3,006 mg Substanz	0,382 ccm N ₂	(28°, 728 mm Hg)
C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O ₆ (412,4)	Ber. C 58,25	H 4,89 N 13,58
	Gef. C 58,04	H 4,89 N 13,83

1-Methyl-1-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2)-lacton (Xa)

Man bereitet aus 1,4 g Mg-Spänen und 8 g Methyljodid in 100 ccm absol. Äther eine Grignardlösung, die durch Glaswolle schnell in einen Tropftrichter filtriert wird, und lässt sie langsam zu einer Lösung von 13,1 g IXa in 80 ccm absol. Äther, die gerührt und mit Eis/Kochsalz gekühlt wird, tropfen. Danach rührt man das Reaktionsgemisch eine Stde. bei 0° und zersetzt durch langsame Zugabe von 100 ccm 2n H₂SO₄. Die Ätherschicht wird abgetrennt, die wässrige Schicht 5 mal ausgeäthert. Von den vereinten ätherischen Lösungen wird der Äther abdestilliert und der Rückstand mit einer Lösung von 8 g KOH in 100 ccm Methanol 3 Stdn. gerückflusst. Nachdem das überschüssige Methanol abgezogen war, wurde in Wasser aufgenommen, die wässrige Lösung 2 mal ausgeäthert und die ätherischen Extrakte verworfen. Die wässrig-alkalische Lösung wird mit 2n H₂SO₄ angesäuert, das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, die wässrige Phase 3 mal ausgeäthert und die vereinten ätherischen Lösungen mehrmals mit einer gesättigten Bicarbonatlösung ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird neutral gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Säbelkolben destilliert. Sdp._{0,01} 135 - 137°.

Ausb. 6,1 g (51 % d.Th.).

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther/Äther (3:1) erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 61 - 62°.

5,188 mg Substanz

14,685 mg CO₂

3,170 mg H₂O

C₁₃H₁₄O₂ (202,2)

Ber. C 77,20

H 6,98

Gef. C 77,21

H 6,84

1,7-Dimethyl-1-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2)-lacton (Xb)

Eine aus 2 g Mg-Spänen und 9 g Methyljodid bereitete Grignardlösung lässt man mit 13,5 g 1-Oxo-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2)-äthylester entsprechend der oben gegebenen Vorschrift reagieren und verarbeitet das Reaktionsgemisch demgemäss. Sdp._{0,03} 163°. Ausb. 5,5g (46,5% d.Th.)

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther/Äther (4:1) erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 102 - 104°.

5,137 mg Substanz	14,680 mg CO ₂	3,340 mg H ₂ O
C ₁₄ H ₁₆ O ₂ (204,3)	Ber. C 77,75	H 7,46
	Gef. C 78,03	H 7,28

1-Oxo-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2) (IXc)

Der bei der Darstellung von Xb nicht umgesetzte Ester wurde in Form der Säure IXc wie folgt zurückgewonnen: Die beim Ausschütteln der ätherischen Lösung der verseiften Grignardprodukte mit gesättigter Bicarbonatlösung erhaltene wässrige Lösung wird angesäuert. Es scheidet sich ein gelbliches Öl ab, das in Äther aufgenommen wird. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel abgezogen, es bleibt eine gelbliche, kristalline Masse zurück. Durch Umkristallisieren aus wenig Aceton bekommt man farblose Kristalle vom Schmp. 143 - 145°.

4,875 mg Substanz	12,855 mg CO ₂	2,730 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₄ O ₃ (218,2)	Ber. C 71,54	H 6,47
	Gef. C 71,96	H 6,27

1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2) (XIa)

Eine Lösung von 12,4 g Xa in 100 ccm Toluol wird mit 20 g amalgamiertem Zink, 90 ccm konz. HCl und 35 ccm Wasser versetzt. Man erhitzt man 24 Stdn. zum kräftigen Sieden und gibt nach jeweils 6 Stdn. 30 ccm konz. HCl zu. Nach Abtrennen der Toluolschicht und zweimaligem Ausschütteln der wässrigen Schicht mit Toluol werden die vereinten Toluolschichten 4 mal mit einer 2n Na_2CO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Man säuert die alkalischen Auszüge mit verd. H_2SO_4 an und nimmt das ausgeschiedene Öl in Äther auf. Der Rückstand der Ätherlösung wird im Vakuum destilliert. Man erhält die Säure als farbloses, zähflüssiges Öl. Sdp._{0,01} 147°. Ausb. 10,3 g (84,5% d.Th.)

4,950 mg Substanz	13,835 mg CO_2	3,470 mg H_2O
$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (204,3)	Ber. C 76,44	H 7,90
	Gef. C 76,25	H 7,84

1,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2) (XIb)

a) durch Clemmensen-Martin-Reduktion von Xb

Analog der oben gegebenen Vorschrift wurden 17 g Xb mit 30 g amalgamiertem Zink und insgesamt 300 ccm konz. HCl reduziert. Man erhält schon vor dem Destillieren eine gelbliche Kristallmasse. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther erhält man farblose Kristalle, die bei 108 - 109,5° schmelzen. Ausb. 14,7 g (86 % d.Th.).

4,882 mg Substanz	13,815 mg CO_2	3,590 mg H_2O
$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (218,3)	Ber. C 77,03	H 8,31
	Gef. C 77,25	H 8,23

b) durch katalytische Hydrierung von Xb

5 g Xb werden in 50 ccm Eisessig gelöst, mit 0,3 g 10-proz. Pd/Kohle versetzt und in einer Hydrierapparatur bei 50° unter heftigem Schütteln hydriert. Die Lösung nimmt im Verlauf von 3 Stdn. 530 ccm H₂ (ca. 90 % d.Th.) auf. Es wird vom Katalysator abfiltriert, der Eisessig abgezogen und der farblose, ölige Rückstand fraktioniert. Man erhält ein farbloses, zähes Öl vom Sdp._{0,08} 164 - 167°.

Ausb. 4,5 g (89 % d.Th.).

Entweder durch langes Stehenlassen, besser aber durch Anreiben mit Äther oder durch Animpfen mit einigen oben gewonnenen Kristallen erstarrt das Öl zu farblosen Kristallen, die sich aus Petroläther umkristallisieren lassen. Schmp. 109°.

5,296 mg Substanz	15,000 mg CO ₂	3,820 mg H ₂ O
C ₁₄ H ₁₈ O ₂ (218,3)	Ber. C 77,03	H 8,31
	Gef. C 77,29	H 8,07

B-[1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthylalkohol (XIIa)

Eine Lösung von 4,5 g LiAlH₄ in 180 ccm absol. Äther wird in einen 1l-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflusskühler, Tropftrichter und CaCl₂-Rohren versehen ist, gegeben. Dann werden 10,2 g XIa in 150 ccm absol. Äther so schnell zugetropft, dass der Äther schwach rückflusst. 1 Stde. nach Zugabe werden unter weiterem Rühren und starker Kühlung langsam 50 ccm Wasser zugegeben. Hierauf werden 150 ccm 10-proz. H₂SO₄ zugetropft, die ätherische Schicht abgetrennt, die wässrige Phase 5 mal ausgeäthert, die vereinten Ätherlösungen neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird fraktioniert. Man erhält den Alkohol als farbloses, zähflüssiges Öl. Sdp.₁₂ 170,5 - 172°.

Ausb. 9,2 g (95 % d.Th.).

5,053 mg Substanz	15,120 mg CO ₂	4,410 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₈ O (190,3)	Ber. C 82,06	H 9,54
	Gef. C 81,62	H 9,77

B-[1,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthyl-
alkohol (XIIf)

Gemäss den obigen Angaben wurden 21,5 g XIIf mit 12 g LiAlH₄ reduziert. Es entsteht ein farbloses Öl vom Sdp.₁₀ 182 - 184°. Ausb. 17,5 g (87 % d.Th.).

4,873 mg Substanz	14,750 mg CO ₂	4,200 mg H ₂ O
C ₁₄ H ₂₀ O (204,3)	Ber. C 82,30	H 9,87
	Gef. C 82,61	H 9,65

B-[1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthylbromid (XIIIa)

In einem 250 ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Rückflusskühler und CaCl₂-Rohren versehen ist, werden unter Rühren und Kühlung mit Eis/Kochsalz zu einer Lösung von 9,3 g XIIIa und 2,5 ccm Pyridin in 40 ccm absol. Benzol 5 g Phosphortribromid tropfenweise zugegeben. Danach wird 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt, anschliessend 50 ccm Eiswasser zugegeben, die benzolische Schicht abgetrennt und die wässrige Schicht gut mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinten organischen Phasen werden neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet.

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird im Wasserstrahlvakuum fraktioniert. Man erhält das Bromid als eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 166 - 168°. Ausb. 7,0 g (56,5 % d.Th.).

4,836 mg Substanz	10,960 mg CO ₂	2,930 mg H ₂ O
9,843 mg Substanz	7,100 mg AgBr	
C ₁₃ H ₁₇ Br (253,2)	Ber. C 61,67 H 6,77 Br 31,57	
	Gef. C 61,80 H 6,78 Br 30,70	

B-[1,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthylbromid (XIIb)

Gemäß den oben gemachten Angaben wurden 17,5 g XIIb mit 9 g PBr₃ und 2,5 ccm Pyridin in 70 ccm Benzol umgesetzt. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 178 - 180°. Ausb. 13,7 g (60 % d.Th.).

4,920 mg Substanz	11,280 mg CO ₂	3,190 mg H ₂ O
10,268 mg Substanz	7,120 mg AgBr	
C ₁₄ H ₁₉ Br (267,2)	Ber. C 62,92 H 7,17 Br 29,91	
	Gef. C 62,59 H 7,26 Br 29,50	

B-[1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthylmalonsäure-diäthylester (XIVa)

Man granuliert 2 g Natrium in absolutem Xylol und ersetzt dasselbe nach dem Erkalten durch 85 ccm absol. Toluol.

Dazu gibt man in mehreren Portionen 15 g Malonester und rückflusst im Ölbad etwa 2 Stdn. Man läßt abkühlen und gibt 12,7 g XIIIa zu. Das Gemisch lässt man im Ölbad über Nacht rückfließen. Sodann wird in kaltes Wasser gegossen, die Toluolschicht abgetrennt und die wässrige Schicht zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinten organischen Phasen wäscht man neutral, trocknet über Na_2SO_4 und destilliert nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum. Man erhält den Ester als farbloses, zähflüssiges Öl vom Sdp. $0,01$ $166 - 168^\circ$. Ausb. 12,7 g (75 % d.Th.).

4,658 mg Substanz	12,355 mg CO_2	3,530 mg H_2O
$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (332,4)	Ber. C 72,26	H 8,49
	Gef. C 72,36	H 8,48

B[1,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthylmalon-
säure-diäthylester (XIVb)

Wie oben beschrieben, wurden 1,5 g Natrium mit 14 g Malon-
säure-diäthylester in 70 ccm absol. Toluol versetzt und mit
9 g XIIIb in Reaktion gebracht. Farbloses, zähflüssiges Öl
vom Sdp. $0,01$ $174,5 - 178^\circ$. Ausb. 10,0 g (82 % d.Th.).

4,775 mg Substanz	12,755 mg CO_2	3,730 mg H_2O
$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (346,5)	Ber. C 72,80	H 8,73
	Gef. C 72,90	H 8,74

γ -[1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-buttersäure (XVa)

11,5 g XIVa werden mit einer Lösung von 8 g KOH in 50 ccm Methanol 5 Stdn. gerückflusst, das Methanol abgezogen und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Nachdem die wässrige Lösung 2 mal ausgeäthert ist, wird sie mit 2n H_2SO_4 angesäuert, das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und die wässrige Phase 2 mal ausgeäthert. Die vereinten Ätherschichten werden über Na_2SO_4 getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Bei $120 - 160^\circ$ Ölbadtemperatur tritt Decarboxylierung ein. Man erhält die Säure als zähes, gelbliches Öl vom Sdp._{0,01} 162° . Ausb. 7 g (87 % d.Th.).

4,900 mg Substanz	13,890 mg CO_2	3,820 mg H_2O
$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (232,3)	Ber. C 77,55	H 8,68
	Gef. C 77,35	H 8,72

γ -[1,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-buttersäure (XVb)

10 g XIVb wurden nach obiger Vorschrift verseift. Nach der Aufarbeitung erhält man eine farblose, zähflüssige Substanz vom Sdp._{0,09} $176 - 180^\circ$. Ausb. 5,4 g (76 % d.Th.).

5,173 mg Substanz	14,845 mg CO_2	4,180 mg H_2O
$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (246,3)	Ber. C 78,01	H 9,00
	Gef. C 78,31	H 9,04

χ -[1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-buttersäure-methylester (XVc)

10 g Nitrosomethylharnstoff trägt man in kleinen Anteilen in 100 ccm reinen Äther, der mit 30 ccm stark gekühlter 40-proz. KOH unterschichtet ist, ein. Die Spaltung wird in einem weithalsigen Erlenmeyerkolben unter dem Abzug vorgenommen. Man muss häufig umschütteln und die Temperatur zwischen -5° und $+5^{\circ}$ halten. Nach etwa 30 Min. ist die Reaktion beendet. Man giesst die tiefgelbe Ätherlösung ab, schüttelt die wässrige Phase mit Äther aus und trocknet die vereinten Ätherlösungen mit Ätzkali. Nun gibt man die Lösung unter Kühlung portionsweise zu einer Lösung von 6,9 g XVa in 100 ccm absol. Äther, nimmt, wenn die N_2 -Entwicklung aufgehört hat, das Reaktionsgefäß aus der Kühlung und lässt über Nacht stehen. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand destilliert. Man erhält den Ester als farblose Flüssigkeit vom Sdp._{0,05} $132 - 134^{\circ}$. Ausb. 6,7 g (91,5 % d.Th.).

5,280 mg Substanz	15,065 mg CO_2	4,170 mg H_2O
$C_{16}H_{22}O_2$ (246,3)	Ber. C 78,01	H 9,00
	Gef. C 77,83	H 8,84

χ -[1,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-buttersäure-methylester (XVd)

Analog den obigen Angaben wurden 10,6 g XVb mit Diazomethan verestert. Es entstand eine schwach gelbliche Flüssigkeit vom Sdp._{0,05} $148 - 149^{\circ}$. Ausb. 11 g (98 % d.Th.).

4,874 mg Substanz	13,970 mg CO ₂	3,880 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₂₄ O ₂ (260,4)	Ber. C 78,42	H 9,29
	Gef. C 78,21	H 8,91

γ -[1-Methyl-naphthyl-(2)]-buttersäure (XVIa)

4,6 g Xvc werden mit 1,2 g gepulvertem Stangenschwefel gut vermengt und in einem 50ccm-Kölbchen mit aufgesetztem Steigrohr im Paraffinbad langsam auf 210° erhitzt. Während 3 Stdn. ist eine langsam abklingende H₂S-Entwicklung zu beobachten. Es wird noch eine halbe Stde. auf 230° gehalten und nach dem Abkühlen in Methanol aufgenommen und über Nacht stehen gelassen. Anderntags wird die methanolische Lösung vom ausgefallenen Schwefel abdekantiert, das Methanol abgezogen und der Rückstand 4 Stdn. mit einer Lösung von 4 g KOH in 80 ccm Methanol gerückflusst. Das Methanol wird abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die wässrige Lösung ausgeäthert. Nun wird die wässrige Lösung mit 2n H₂SO₄ angesäuert, das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und zur Reinigung der Säure nochmals umgefällt, indem man sie in 50 ccm 2n Na₂CO₃-Lösung aufnimmt und diese langsam unter Rühren in 100 ccm 2n H₂SO₄ eintropft. Die kristallin ausfallende Säure wird abgenutscht und im Exsiccator getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt im Hochvakuum sublimiert und aus Äther/Petroläther (1:3) umkristallisiert. Man erhält farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 124 - 125°. Ausb. 3,6 g (84,5 % d.Th.).

4,984 mg Substanz	14,390 mg CO ₂	3,040 mg H ₂ O
C ₁₅ H ₁₆ O ₂ (228,3)	Ber. C 78,92	H 7,06
	Gef. C 78,76	H 6,82

1-[1,7-Dimethyl-naphthyl-(2)]-buttersäure (XVIIb)

Die Dehydrierung von 15,4 g XvD mit 3,8 g Schwefel wurde wie oben ausgeführt. Das Reaktionsprodukt erhält man nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther/Petroläther (1:1) als farblose Kristalle vom Schmp. 105 - 106°. Ausb. 11,8g (82% d.Th.)

4,860 mg Substanz	14,110 mg CO ₂	3,240 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₁₈ O ₂ (242,3)	Ber. C 79,31	H 7,49
	Gef. C 79,25	H 7,46

1-Oxo-10-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-anthracen (XVIIa)

2,7 g XVIa werden in 50 ccm wasserfreier Flusssäure gelöst und über Nacht im geschlossenen Gefäß stehen gelassen. Die überschüssige Flusssäure wird mit CO₂ abgeblasen, der Rückstand in Benzol aufgenommen, die benzolische Lösung mit verd. Na₂CO₃-Lösung ausgeschüttelt und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der gelbbraune Rückstand im Hochvakuum sublimiert und aus Äther/Petroläther (2:3) umkristallisiert zu farblosen Nadeln vom Schmp. 100°. Ausb. 2,2 g (88 % d.Th.).

3,660 mg Substanz	11,510 mg CO ₂	2,260 mg H ₂ O
C ₁₅ H ₁₄ O (210,3)	Ber. C 85,68	H 6,71
	Gef. C 85,84	H 6,91

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Aus Pyridin karminrote, glänzende Kristalle vom Schmp. 277°.

5,001 mg Substanz	11,830 mg CO ₂	2,110 mg H ₂ O
2,542 mg Substanz	0,333 ccm N ₂	(25°, 729 mm Hg)
C ₂₁ H ₁₈ N ₄ O ₄ (390,4)	Ber. C 64,40	H 4,65 N 14,35
	Gef. C 64,57	H 4,72 N 14,38

1-Oxo-6,10-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-anthracen (XVIIb)

7 g XVIb wurden mit 100 ccm wasserfreier Flusssäure behandelt und das Reaktionsgemisch wie oben beschrieben aufgearbeitet. Nach dem Sublimieren und Umkristallisieren aus Petroläther/Äther (3:2) erhält man gelbliche Kristalle vom Schmp. 134 - 135,5°. Ausb. 5,5 g (85 % d.Th.).

5,033 mg Substanz	15,800 mg CO ₂	3,240 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₁₆ O (224,3)	Ber. C 85,68	H 7,19
	Gef. C 85,66	H 7,21

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Aus Pyridin blutrote Nadeln vom Schmp. 258°.

4,766 mg Substanz	11,385 mg CO ₂	2,200 mg H ₂ O
2,789 mg Substanz	0,346 ccm N ₂	(25°, 733 mm Hg)
C ₂₂ H ₂₀ N ₄ O ₄ (404,4)	Ber. C 65,33	H 4,99 N 13,86
	Gef. C 65,20	H 5,17 N 14,20

1,10-Dimethyl-anthracen (XVIII)

In einem 250ccm-Dreihalskoben mit Rückflusskühler, Rührer, Tropftrichter und CaCl_2 -Rohren stellt man aus 0,8 g Mg-Spänen und 4,5 g Methyljodid in 80 ccm absol. Äther eine Grignard-Verbindung her. Dazu lässt man unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser innerhalb von 20 Min. eine Lösung von 2,7 g XVIIIa in 120 ccm absol. Äther tropfen und erhitzt anschliessend 1 Stde. unter schwachem Rückfluss. Dann wird mit 25 ccm verd. H_2SO_4 vorsichtig zersetzt, die klare Ätherschicht abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinten Ätherlösungen werden neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach vollständiger Entfernung des Äthers durch Destillation (gegen Ende im Vakuum) wird der braune, ölige Rückstand mit 0,8 g 10-proz. Pd/Kohle gut vermengt und langsam im Salzbad in einem 50ccm-Kölbchen mit aufgesetztem Steigrohr erhitzt. Bei etwa 150° findet die Wasserabspaltung statt und bei etwa 290° beginnt Wasserstoff zu entweichen. Man hält 2 Stdn. bei $300 - 320^\circ$ und lässt nach Beendigung der H_2 -Entwicklung abkühlen. Das Reaktionsgemisch wird in absol. Benzol aufgenommen, von der Pd/Kohle abfiltriert und das Benzol abdestilliert. Es hinterbleibt ein hellbrauner Rückstand der bald kristallin erstarrt. Nach Sublimation im Hochvakuum und mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol erhält man schwach gelb gefärbte Spiesse vom Schmp. $87 - 88^\circ$. Ausb. 1,6 g (62 % d.Th.).

4,838 mg Substanz	16,490 mg CO_2	3,020 mg H_2O
$\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ (206,3)	Ber. C 93,16	H 6,84
	Gef. C 93,02	H 6,99

1,6,10-Trimethyl-anthracen (XX)

3 g AVIIb wurden nach obiger Vorschrift mit der Grignard-lösung aus 1 g Mg und 5,7 g Methyljodid umgesetzt und entsprechend weiterverarbeitet. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol erhält man grünlich-gelbe Kristalle vom Schmp. 81 - 83°. Ausb. 1,8 g (63 % d.Th.).

4,542 mg Substanz	15,360 mg CO ₂	2,870 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₁₆ (220,3)	Ber. C 92,68	H 7,32
	Gef. C 92,52	H 7,09

9-Methyl-anthracen (XIX)

Zu einer Lösung von 0,5 g LiAlH₄ in 100 ccm absol. Äther, die sich in einem 250ccm-Dreihalskolben, der mit Tropftrichter Rührer, Rückflusskühler und CaCl₂-Rohren versehen ist, befindet werden unter Rühren 300 mg XVIIa, gelöst in 50 ccm absol. Äther, mässig schnell zugetropft. Es wird 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt, anschliessend unter Kühlung mit Eis/Kochsalz langsam 20 ccm Wasser und dann 30 ccm 10-proz. H₂SO₄ zugetropft. Die ätherische Schicht wird abgetrennt, die wässrige Phase gut ausgeäthert, die vereinten ätherischen Lösungen neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers (am Schluss im Vakuum) wird der braune, ölige Rückstand mit 100 mg 10-proz. Pd/Kohle gut vermengt und in einem 10ccm-Kölbchen mit aufgesetztem Steigrohr langsam im Salzbad erhitzt. Bei etwa 120° tritt Wasser aus, bei etwa 290° macht sich eine Wasserstoffabspaltung bemerkbar. Die Temperatur wird 2 Stdn. auf 300 - 320° gehalten. Nach dem Abkühlen wird in wenig absol. Benzol aufgenommen, von

der Pd/kohle abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Es hinterbleibt ein brauner, halbfester Rückstand der im Hochvakuum sublimiert wird. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man gelblich gefärbte Kristalle vom Schmp. $79 - 80^{\circ}$. (Lit.³⁴): $79 - 80^{\circ}$).

Ausb. 160 mg (58,5 % d.Th.).

4,516 mg Substanz	15,435 mg CO ₂	1,780 mg H ₂ O
C ₁₅ H ₁₂ (192,3)	Ber. C 93,71	H 6,29
	Gef. C 93,30	H 6,67

2,9-Dimethyl-anthracen (XXI)

2,4 g XVIIb wurden nach vorstehenden Angaben mit 2 g LiAlH₄ behandelt und weiterverarbeitet. Aus Methanol erhält man gelbe Kristalle, die bei $81 - 83^{\circ}$ schmelzen.

Ausb. 1,5 g (67 % d.Th.).

4,632 mg Substanz	15,790 mg CO ₂	2,830 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₁₄ (206,3)	Ber. C 93,16	H 6,84
	Gef. C 93,06	H 6,84

Lebenslauf

Am 19.3.1931 wurde ich als erster Sohn des Dipl.Chemikers Dr. Paul Witt und seiner Ehefrau Gunda, geb. Leybold zu Nürnberg geboren. Dort besuchte ich 4 Jahre die Volksschule und vom Herbst 1941 bis zum Sommer 1943 die Oberrealschule. In den beiden folgenden Jahren lebte ich als Adolf-Hitler-Schüler auf Vogelsang (Eifel) und Krössinsee (Pommern). Vom Frühjahr 1946 an besuchte ich das Realgymnasium in Nürnberg, wo ich 1950 die Reifeprüfung ablegte. Seit dem WS 1950/51 studiere ich an der Universität Erlangen Chemie. Hier legte ich am 25.11.1954 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und am 30.1.1957 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Seitdem war ich während der Ferien und häufig auch während der Semesterzeit im Geschäft meines Vaters tätig.

